

酸化图书pH测定中的影响因素探讨*

张玉芝¹⁻³ 郑冬青¹⁻³ 张金萍¹⁻³

(1. 近现代纸质文献脱酸保护技术文化和旅游部重点实验室, 江苏南京, 210016; 2. 纸质文物保护国家文物局重点科研基地, 江苏南京, 210016; 3. 南京博物院, 江苏南京, 210016)

摘要 测定pH可以衡量纸张酸度, 测定时会受多种因素的影响。从不同用水类型、不同温度、不同pH测定方法、纸张晕散速率(以接触角为度量)等方面测试, 以期得到理想的结论, 为酸化的图书及革命文物的pH测定提出一种安全高效、科学可行的方法。

关键词 酸化图书 pH 影响因素

引言

我国纸张酸化的形势非常严峻, 全国几乎所有的图书馆、档案馆、博物馆都存在纸张脆化的问题, 特别是民国文献尤为明显^[1]。引起纸张脆化的主要原因是纸张含酸量的增加, 即pH的下降。

一般而言, pH即氢离子浓度的负对数(以10为底数)。纸张的pH则是纸张溶液对纯水溶液(pH=7)中H⁺/OH⁻平衡的影响程度。pH(即酸度值)非常重要, 它直接影响纸张的存放年限。

影响pH的测定因素很多, 如测试用水、仪器、用水、纸张材料等。针对工作实际, 筛选一种科学的pH测定方法显得尤为必要, 为今后的分析检测乃至文物保护奠定了基础。

1 仪器和材料

ORION 3-star 台式pH计(Thermo公司)、CLEAN PH30便携式pH计(一代、二代)、AL204电子天平(梅特勒-托利多公司)、Elix2纯水仪(Merck, 二级纯水仪)、电热恒温老化箱(苏州鑫达)、DDS-307电导率测定仪(梅特勒-托利多公司)、MC20G超级恒温水浴(上海正慧)、DAT动态接触角测定仪(TMI公司)、DZG一级纯水仪(普力菲尔公司)、市售纯净水(怡宝)、DRK白度仪(济南德瑞克)、透气率测定仪(L&W公司)。

* 2015年文化部科技创新项目“苏州桃花坞木刻年画保护研究”成果之一。

2 图书选择

选择A、B、C三本图书作为研究对象(图1)。



图1 A、B、C三本图书

A、B、C三者的透气率、白度情况、出版社、出版年信息均不相同,具体信息可见表1。

表1 三本图书信息表

序号	透气率/[$\mu\text{m}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$]	R_{457}	出版社	出版年
A	23.6	29.78	人民体育出版社	1973年
B	1.78	41.96	少年儿童出版社	1982年
C	3.58	23.97	人民教育出版社	1961年

三本图书由于造纸工艺、原料来源不同等原因,纸张的动态接触角随时间呈现不同趋势(图2),其中图书A在20s后,接触角基本为零;图书B在120s内维持稳定,水滴滴于纸张表面时可以滚动;图书C在水接触纸面的10s时,接触角降低,到60s左右接触角降低为原值的1/3。

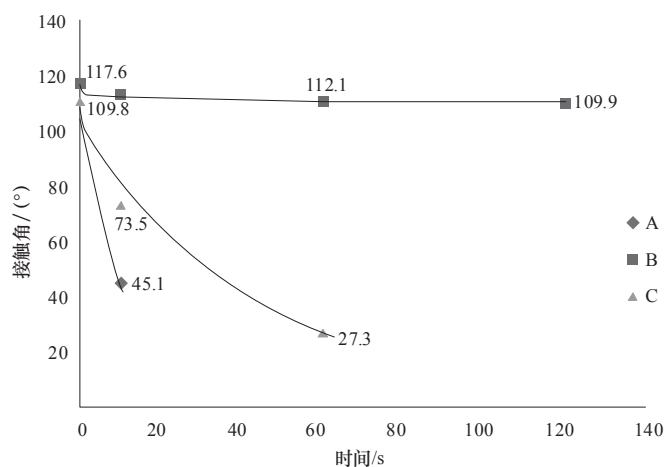


图2 三本图书动态接触角

3 影响因素试验

3.1 用水类型

测试前分别用pH为7.00、4.01标准溶液标定酸度计，再用蒸馏水冲洗数次，酸度计校正完成。将实验室所制的一级纯水、二级纯水、市售纯净水、自来水均置于25℃的超级恒温水浴中稳定4h后，用ORION 3-star台式pH计进行测定。同时采用三者，取出用经校正的电导率测试仪测定不同类型水的电导率，结果见表2。

表2 不同类型水的pH及电导率

	自制一级纯水	自制二级纯水	市售纯净水	自来水
pH	5.29	6.27	6.50	7.60
电导率/ μS	4.03	1.250	2.56	293

按照GB/T 13528—2015《纸和纸板 表面pH的测定法》要求，测定pH需用纯水，参考GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》的分类，结合实验室具体情况，排除自来水和自制一级纯水，可采用自制二级纯水（即Elix2 纯水仪所制得的水）和市售纯净水进行试验。

3.2 酸度计类型



图3 不同pH计类型

由于试验条件限制，实验室共有三种酸度计进行选择，图3从左至右即：CLEAN PH30一代笔式pH计、CLEAN PH30二代笔式pH计、ORION 3-star台式pH计。

采用pH为4.01、7.00、10.00（25℃条件下）的市售缓冲溶液进行酸度计的校正，校正过程中发现：台式pH计和一代笔式pH计的斜率较好，可以达95以上，二代笔式pH计校正过程中偏差较大，弃用。所以试验过程中采用一代笔式pH计和台式pH计进行测定。

3.3 温度变化

试验过程中，一般将待测纸张和相关试验用品置于恒温室（温度： $23\text{℃} \pm 1\text{℃}$ ，相对湿度： $50\% \pm 2\%$ ），待放置稳定后进行测定。如若是普通办公环境，夏季和冬季空调开启，室温基本控制在15~30℃。从物理学角度讲温度越高，分子运动越快，所以温度将会影响pH的大小。选择台式pH计测定缓冲溶液在不同温度下pH的变化，可以看出：温度对于pH的影响比较小。结果见表3。

表3 温度对纸张pH的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$	15	20	25	30
pH	7.04	7.03	7.01	7.00

由表3可知，普通的办公区环境稳定对pH测定的影响有限，这个因素的影响基本可以忽略。

4 测试方法选择

一般用于测定pH的方法有两种，即参照GB/T 13528—2015《纸和纸板 表面pH的测定法》、GB/T 1545.2—2003《纸、纸板和纸浆 水抽提液pH的测定》进行，其中水抽提液法又分为冷抽提法和热抽提法。

4.1 表面pH的测定

目前将确定下来的因素汇总如下：自制二级纯水（a）、市售纯净水（b）、一代笔式pH计（c）、台式pH计（d）。将这些因素两两组合，参考标准GB/T 13528—2015《纸和纸板 表面pH的测定法》，测定每本图书的页面中心位置pH，25℃下测定4次，取平均值，具体数据见表4。

表4 三本图书表面pH的测定

图书	pH 测定方法	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	平均pH
A	ad	4.82	4.78	4.71	4.92	4.81
	bd	4.63	4.50	4.78	4.64	4.64
	bc	5.13	5.33	4.96	4.95	5.09
	ac	5.08	4.94	5.17	5.03	5.06
B	ad	4.52	4.70	4.48	4.63	4.58
	bd	4.56	4.44	4.49	4.51	4.50
	bc	4.82	4.93	4.99	4.75	4.87
	ac	4.85	4.96	4.96	4.83	4.90
C	ad	5.90	5.94	5.90	5.42	5.79
	bd	5.18	5.35	5.75	5.84	5.53
	bc	4.50	4.54	4.46	4.52	4.51
	ac	4.90	4.47	4.77	4.81	4.74

三本书疏水性能不同，乃至同一本书内pH测定结束后，水滴在不同纸页上的晕散直径也不同，这对pH测定有影响，对于容易渗透（即接触角较小）的纸张而言，表面pH更接近真实情况。对于疏水性强（接触角大）的纸张而言，需要抽提法来进一步验证表面pH结果的有效性。

从表4中分析可知表面pH测定结果主要取决于pH计的种类，即ad和bd、ac和bc测定值比较接近，测定用水影响小。

4.2 冷抽提法测定pH

冷抽提法是将2g纸样（绝干质量）剪成5mm×10mm的小纸片，加入100mL二级纯水，25℃环境下浸泡1h，见图4。

浸泡期间摇动至少3次，然后将抽提液倒入小烧杯，其中采用台式pH计（a）、一代笔式pH计（b）平行测定三次，测定结果见表5。

表5 冷抽提法测定pH

图书	pH	pH计类型	pH			平均pH
			pH 1	pH 2	pH 3	
A	a		5.05	5.04	4.88	4.99
	b		5.03	4.85	4.86	4.91
B	a		5.60	5.61	5.56	5.59
	b		5.71	5.74	5.68	5.71
C	a		4.61	4.60	4.71	4.64
	b		4.91	4.88	4.93	4.91

由表5可知，三种不同疏水性能（造纸过程中添加的疏水材料多少、种类不一）的纸张，采用冷抽提法分别用台式pH计、笔式pH计测定pH，台式与笔式的pH相差0.08、-0.12、-0.27。

4.3 热抽提法测定pH

热抽提法是将2g纸样（绝干质量）剪成5mm×10mm的小纸片，加入100mL二级纯水，25℃环境下浸泡1h，见图5。



图4 冷抽提法测定pH

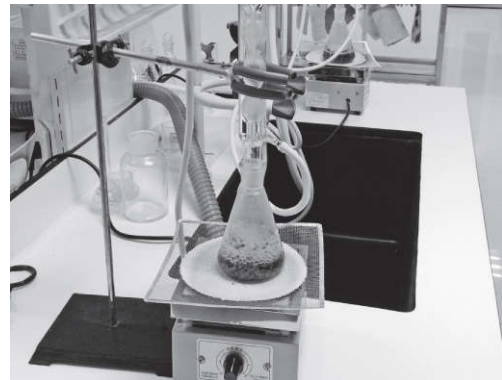


图5 热抽提法测定pH

精密吸取100mL的二级纯水，加热至近沸腾，将此水倒入装有2g绝干纸样的磨口锥形瓶中，加热回流1h，之后放入冰水浴中冷至25℃，然后将抽提液倒入小烧杯，其中采用台式pH计（a）、一代笔式pH计（b）平行测定三次，测定结果见表6。

表6 热抽提法测定pH

图书	pH计类型	pH 1	pH 2	pH 3	平均pH
A	a	4.37	4.64	4.73	4.58
	b	4.64	4.89	4.91	4.81
B	a	5.01	4.89	4.88	4.93
	b	5.26	5.16	5.15	5.19
C	a	4.58	4.63	4.61	4.61
	b	4.97	4.93	4.87	4.92

参照美国标准 *TAPPI T509 OM-2002 hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)*，其中此标准的附言中指出：用冷抽提法和热抽提法测定的pH不同。

对于含有松香和明矾施胶的纸张，热抽提法pH要比冷抽提法普遍低0.5~0.6。这种pH的差异主要是由明矾和碱性硫酸盐的水解导致的；对于添加三聚氰胺甲醛树脂的纸张，在热抽提中容易释放出碱性物质，会导致pH比冷抽提法偏高；对于同时含有明矾和三聚氰胺甲醛树脂的纸张，热抽提法测定的pH可能高于、低于、等于冷抽提法测定的pH。

从表6中可以看出，对于ABC三本图书的热抽提法测定结果，用“台式”的测定结果分别比“笔式”低0.23、0.26、0.31，数据偏差不大，若局限于实验室条件，测定热抽提液pH时，可用“笔式”代替“台式”使用。

5 总 结

将台式pH计（简称“台式”）、一代笔式pH计（简称“笔式”）、表面pH测定法（简称“表面”）、冷抽提pH测定法（简称“冷抽提”）、热抽提pH测定法（简称“热抽提”）所测的pH数据进行汇总，即：将表4中含有“台式”“笔式”的测定结果相加取平均值，将表5和表6中的数字分别进行统计，结果见图6。

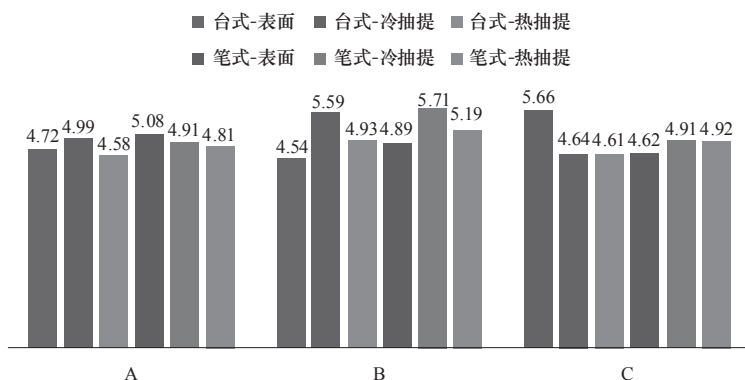


图6 pH测定方法汇总

综上，冷抽提法提取溶液并用台式pH计测定溶液pH是公认最为准确的pH测定方法。但是对一些珍贵文物、档案等，抽提法取样不可取，无法实现。从图6的汇总结果看，对ABC三本图书而言，均是“笔式-表面”比“台式-表面”更加接近于“台式-冷抽提”。

综上所述，在今后的试验操作中建议使用实验室自制二级纯水、一代笔式pH计来测定酸化图书或珍贵文物。将来的试验过程中，会进一步扩大样本，来验证结果的科学性。

参 考 文 献

- [1] 张金萍. 近现代文献酸化危机与防治思考[J]. 文物保护与考古科学, 2008, (20): 95-99.